

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003101

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-053435
Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 2 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 5 3 4 3 5

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

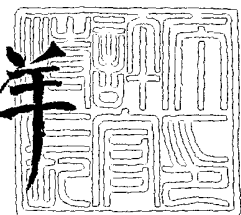
J P 2 0 0 4 - 0 5 3 4 3 5

出 願 人
Applicant(s): 東レ株式会社

2 0 0 5 年 4 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 3 0 7 6

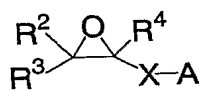
【書類名】 特許願
【整理番号】 22B12900-A
【提出日】 平成16年 2月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07F 7/20
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
 【氏名】 藤澤 和彦
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
 【氏名】 五島 勉
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
 【氏名】 横田 満
【特許出願人】
 【識別番号】 000003159
 【氏名又は名称】 東レ株式会社
 【代表者】 榊原 定征
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005186
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 (a1)

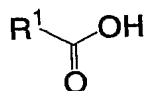
【化 1】



(a1)

で表されるエポキシシランに、下記一般式 (a2)

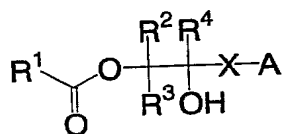
【化 2】



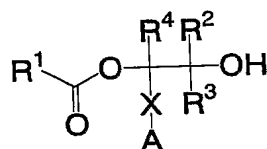
(a2)

で表されるカルボン酸の金属塩存在下で一般式 (a2) で表されるカルボン酸を反応させて下記一般式 (a) 及び/または (a')

【化 3】



(a)



(a')

で表されるシリコン化合物を合成する反応を含むシリコン化合物の製造方法であって、該反応を行う系に水を 0.05 重量%以上存在せしめて反応を行うことを特徴とするシリコン化合物の製造方法。

(ここで、A はシロキサニル基を表す。R¹ は重合性基を有する炭素数 1~20 の置換基を表す。R²~R⁴ はそれぞれ独立に水素、置換されていてもよい炭素数 1~20 の置換基または -X-A を表す。X は置換されていてもよい炭素数 1~20 の 2 価の置換基を表す。)

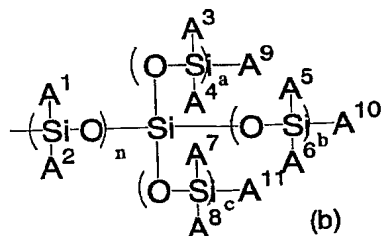
【請求項 2】

請求項 1 記載の方法で得られたシリコン化合物をシリカゲルカラムまたはアルミナカラムで精製することを特徴とするシリコン化合物の製造方法。

【請求項 3】

シロキサニル基 A が下記式 (b)

【化 4】



で表された原子団である、請求項 1 または 2 記載の製造方法により得られたシリコン化合物。

【式 (b) 中、A¹~A¹¹ はそれぞれが互いに独立に水素、置換されていてもよい炭素数 1~20 のアルキル基、置換されていてもよい炭素数 6~20 のアリール基のいずれかを表す。n は 0~200 の整数を表し、a、b、c はそれぞれが互いに独立に 0~20 の整数を表す。

数を表す。ただし $n = a = b = c = 0$ の場合を除く。]

【請求項 4】

シロキサニル基 A がトリス（トリメチルシロキシ）シリル基、ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリル基、トリメチルシロキシジメチルシリル基からなる群から選ばれたものである請求項 3 記載のシリコン化合物。

【書類名】明細書

【発明の名称】シリコン化合物およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明はコンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜などの眼用レンズ用に好適に用いられるポリマーを与えるシリコン化合物及びその製造方法に関する。

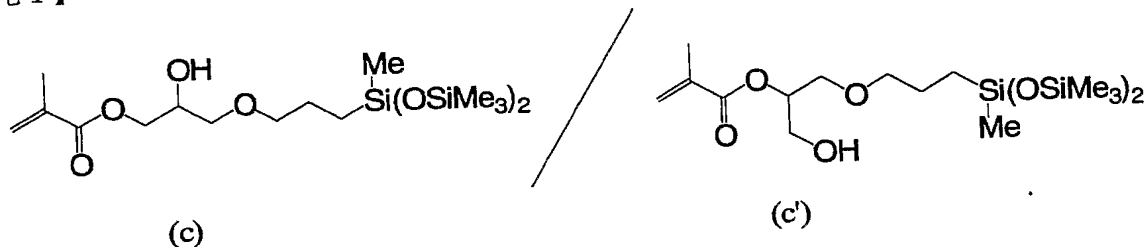
【背景技術】

【0002】

従来、眼用レンズ用モノマーとして、ケイ素基を有する化合物が知られている。

【0003】

【化1】



【0004】

そのような化合物の一つとして、上記式 (c) または (c') で表される化合物が知られている (例えば、特許文献1)。この化合物は分子内に水酸基を有することから親水性モノマーとの相溶性が得やすいという特長を有し、公知の合成法が存在する (特許文献1)。しかし、特許文献1に記載された合成方法では、反応条件を種々検討してみても純度は85%~89%程度までしか上がらず、高純度化が望まれていた。

【特許文献1】特開昭56-22325号公報 実施例4

【発明の開示】

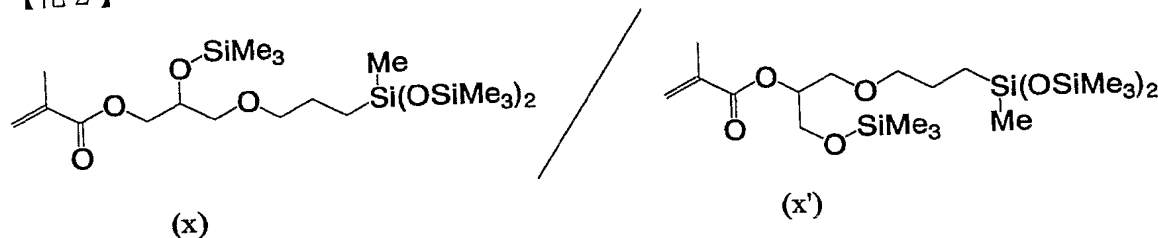
【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで、本発明者らは鋭意検討を進め、純度が向上しない原因として、副生成物として下記式 (x) または (x')

【0006】

【化2】



【0007】

で表される化合物が最も多く含まれていることを究明した。この副生成物は目的化合物と極性や沸点が近いので、カラム精製でも蒸留精製でも除去するのが難しく、純度向上の妨げとなっていた。

【0008】

また、コンタクトレンズなどの眼用レンズの分野においては、不純物が極力少ないことが好ましいことは言うまでもないが、不純物が含まれた場合であっても当該不純物が装用者にとって問題とならないことが必要である。このため、不純物がある場合にはその性質が把握されるべきであるが、一方で純度あるいは収率を上げる方法の1つとして副生成物を目的化合物に変換する方法が挙げられるところ、当該方法にては、新たな不純物を生じる

可能性がある。

【0009】

本発明は、高い純度で得られ、コンタクトレンズなどの眼用レンズ用の原料として好適な、一般式 (a) または (a') で表されるシリコン化合物の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

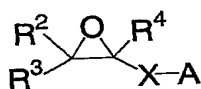
【0010】

上記の課題を達成するために、本発明は下記の構成を有する。すなわち、

(1) 下記一般式 (a1)

【0011】

【化3】



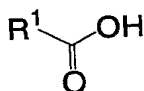
(a1)

【0012】

で表されるエポキシシランに、下記一般式 (a2)

【0013】

【化4】



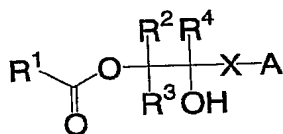
(a2)

【0014】

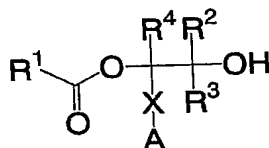
で表されるカルボン酸の金属塩存在下で一般式 (a2) で表されるカルボン酸を反応させて下記一般式 (a) 及び/または (a')

【0015】

【化5】



(a)



(a')

【0016】

で表されるシリコン化合物を合成する反応を含むシリコン化合物の製造方法であって、該反応を行う系に水を0.05重量%以上存在せしめて反応を行うことを特徴とするシリコン化合物の製造方法、

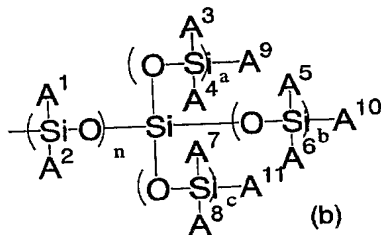
(ここで、Aはシロキサニル基を表す。R¹は重合性基を有する炭素数1~20の置換基を表す。R²~R⁴はそれぞれ独立に水素、置換されていてもよい炭素数1~20の置換基を表す。または-X-Aを表す。Xは置換されていてもよい炭素数1~20の2価の置換基を表す。)

(2) 前記(1)記載の方法で得られたシリコン化合物をシリカゲルカラムまたはアルミナカラムで精製することを特徴とするシリコン化合物の製造方法、

(3) シロキサニル基Aが下記式 (b)

【0017】

【化6】



【0018】

で表された原子団である、前記(1)または(2)記載の製造方法により得られたシリコン化合物、

[式(b)中、 $A^1 \sim A^{11}$ はそれぞれが互いに独立に水素、置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基、置換されていてもよい炭素数6~20のアリール基のいずれかを表す。 n は0~200の整数を表し、 a, b, c はそれぞれが互いに独立に0~20の整数を表す。ただし $n=a=b=c=0$ の場合を除く。]

(4) シロキサニル基Aがトリス(トリメチルシロキシ)シリル基、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリル基、トリメチルシロキシジメチルシリル基からなる群から選ばれたものである前記(3)記載のシリコン化合物、である。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、一般式(a)および/または(a')で表されるシリコン化合物を高純度で得ることができ、また、コンタクトレンズなどの眼用レンズに好適なポリマーを与えるモノマーとして好適に使用可能である。

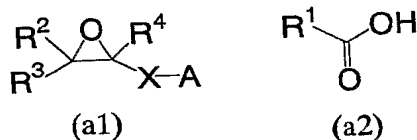
【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明は一般式(a1)で表される化合物と一般式(a2)で表される化合物を原料として一般式(a)及び/または(a')の化合物を得る。

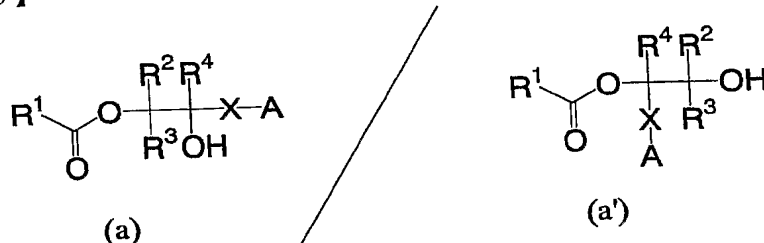
【0021】

【化7】



【0022】

【化8】



【0023】

一般式(a)及び/または(a')で示される化合物において、 R^1 は重合性基を有する炭素数1~20の置換基を表す。これは一般式(a2)で表された化合物に起因する。ここで重合性基とはラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合をいう。 R^1 を与える一般式(a2)で示される化合物の例としては、ビニロキシ酢酸、アリロキシ酢酸、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパン酸、3-(メタ)アクリロイルブタン酸、4-ビニル安息香酸などを挙げることができる。これらのうち、シリコン

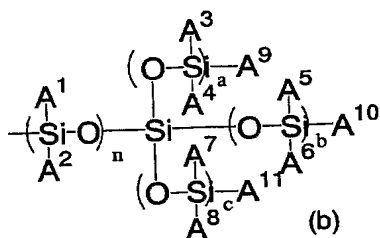
モノマー (a) 及び/または (a') を合成する際に触媒としても作用する対応のカルボン酸塩が入手しやすいことから、アクリル酸およびメタクリル酸である。一般式 (a2) で示された化合物は、エポキシシラン (一般式 (a1) で示される化合物) に対して 1 ~ 50 当量の範囲で用いること好ましく、エポキシシランを残存させないためには 1.5 ~ 40 当量がより好ましく、経済性も考慮に入れると 2 ~ 30 当量加えるのが最も好ましい。

【0024】

$R^2 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素、置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 の置換基または $-X-A$ を表す。X は置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 の 2 価の脂肪族または芳香族置換基を表す。A はシロキサニル基を表す。本明細書におけるシロキサニル基とは、少なくとも一つの Si-O-Si 結合を有する基を表す。シロキサニル基としては下記式 (b) で表される置換基が原料の入手しやすさや合成の容易さの点で好ましく使用される。

【0025】

【化9】



【0026】

[式 (b) 中、 $A^1 \sim A^{11}$ はそれぞれが互いに独立に水素、置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換されていてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基のいずれかを表す。n は 0 ~ 200 の整数を表し、a、b、c はそれぞれが互いに独立に 0 ~ 20 の整数を表す。ただし $n = a = b = c = 0$ の場合は除く。]

式 (b) 中、 A^1 から A^{11} はそれぞれが独立に水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基などのアルキル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基を挙げることができる。これらの中で最も好ましいのはメチル基である。

【0027】

式 (b) 中、n は 0 ~ 200 の整数であるが、好ましくは 0 ~ 50、さらに好ましくは 0 ~ 10 である。a、b、c はそれぞれが互いに独立に 0 ~ 20 の整数であるが、好ましくは a、b、c がそれぞれ互いに独立に 0 ~ 5 の整数である。n = 0 の場合、好ましい a、b、c の組み合わせは $a = b = c = 1$ 、 $a = b = 1$ かつ $c = 0$ である。

【0028】

式 (b) で表される置換基の中で、工業的に比較的安価に入手できることから特に好適なものはトリス (トリメチルシロキシ) シリル基、ビス (トリメチルシロキシ) メチルシリル基、トリメチルシロキシジメチルシリル基、ポリジメチルシロキサン基、ポリメチルシロキサン基、ポリコーメチルシロキサン-ジメチルシロキサン基などである。

【0029】

本発明のシリコン化合物製造方法では、アクリル酸若しくはメタアクリル酸の金属塩、好ましくはアルカリ金属塩、を触媒として用い得る。この触媒の添加量は、原料のエポキシシラン (一般式 (a1) で示された化合物) に対して 0.001 ~ 5 当量が好ましく、0.005 ~ 3 当量がより好ましく、0.01 ~ 1 当量が最も好ましい。

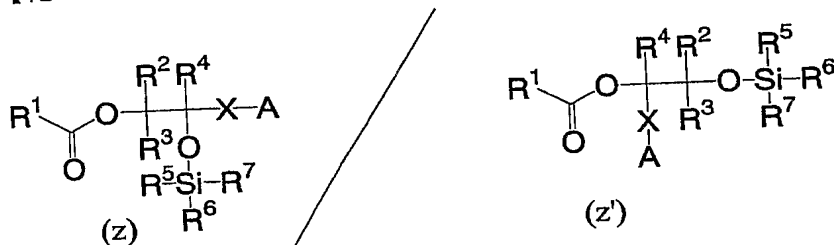
【0030】

本発明においては、前記一般式 (a1) で示された化合物および一般式 (a2) で示された化合物から一般式 (a) および/または (a') で示された化合物を得る反応系において、反応系に 0.05 重量% 以上の水を存在せしめて反応を行うことを特徴とする。水

の存在しない、または、水の存在量が 0.05 重量%未満の系で反応を行うと副生成物である一般式 (z) および/または (z')

【0031】

【化10】



【0032】

で表される化合物の生成が見られ、この副生成物は分離が困難であるので、結果として高純度化がはかれない。一方、本発明によれば、一般式 (z) および/または (z') が生成したとしても系中に存在する水により合成反応と並行して加水分解反応が進行するため、シリコン化合物の純度を向上させることができる。

【0033】

なお、一般式 (z) および/または (z') で表される化合物は、合成反応終了後に通常の脱シリル化条件、例えばカルボン酸-メタノールを添加して脱シリル化を行ったときに、一般式 (z) および/または (z') で表される化合物を分解することで、一般式 (a) および/または (a') の純度を向上させることも可能ではあるが、この場合、脱シリル化の工程が増えるため経済面で不利であることのほか、脱シリル化反応に並行してシロキサニル基部分も分解されてしまい、別な不純物が生成する。

【0034】

特に医療用具であるコンタクトレンズなどの眼用レンズとして用いるポリマーにおいては、構造不詳な不純物がわずかでも存在すると該不純物の安全性の検証が必要とされ、係る不純物は少ないにこしたことはない。

【0035】

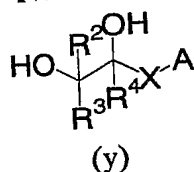
本発明の製造方法によれば、反応と同時に一般式 (z) および/または (z') で表される化合物の分解が進行するためか、当該化合物が不純物として大きく低減され、また、新たな不純物を生ずる可能性も小さく、純度を高めることが可能である。

【0036】

反応系内に存在せしめる水の量は少なすぎると一般式 (z) および/または (z') で表される化合物が残ってしまって十分な純度向上の効果が得られず、多すぎると (z) および/または (z') で表される化合物を消費しつくしてしまい、それ以上の純度向上は望めなくなるばかりでなく、原料である一般式 (a1) で表される化合物と水との反応から下記一般式 (y)

【0037】

【化11】



【0038】

で表される化合物が生成してきて純度の低下を招くことから、0.05~5重量%が好ましく、0.1~3重量%がより好ましく、0.3~2重量%が最も好ましい。

【0039】

本発明のシリコン化合物製造方法では合成反応中にシリコン化合物が重合してしまいうのを防ぐため重合禁止剤を含ませて反応を行ってもよい。重合禁止剤の具体例としては

ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、N-ニトロソフェニルヒドロキシアルミニウムなどを挙げることができる。また、重合禁止剤を用いる場合の添加量は(メタ)アクリル酸量に対して0.0005~5重量%が好ましく、0.001~3重量%がより好ましく、0.005~1重量%が最も好ましい。

【0040】

本発明のシリコン化合物の製造方法における反応温度は低すぎると反応時間が長くなり過ぎ、高すぎると合成反応中にシリコン化合物が重合してしまう危険性があることから、50~180℃が好ましく、60~170℃がより好ましく、70~160℃が最も好ましい。

【0041】

本発明のシリコン化合物の製造方法により得られるシリコン化合物の純度は89%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。

【0042】

本発明の製造方法により得られるシリコン化合物は、反応液中に水を存在させて反応を行うから一般式(a1)で表される原料と水の反応により、一般式(y)で表される化合物の含有量が増加することがある。この一般式(y)で表される化合物は分子内に重合性基を持たないので、本発明によるシリコン化合物を重合して得られたポリマーにそのまま含有されるおそれがあるが、かかる化合物の除去は、シリカゲルカラム、アルミナカラム等で上記一般式(y)で表される化合物を除去することができる。かかる処理を行うことで、一般式(y)で表される化合物のような不純物の量を低減でき、コンタクトレンズなどの眼用レンズに用いる場合に好適なポリマーを与えるシリコン化合物として得ることができる。

【0043】

シリカゲルカラムまたはアルミナカラム等で精製した後の一般式(y)で表される化合物の含有量は、0.7重量%以下になることが好ましく、該シリコン化合物を重合して得られるポリマーを眼用レンズに用いるためには0.6重量%以下が好ましく、該ポリマーをソフトコンタクトレンズとして用いるためには0.5重量%以下が好ましい。

【0044】

本発明の製造方法により得られるシリコン化合物を重合して得られるポリマーは、コンタクトレンズ、眼内レンズ、人工角膜などの眼用レンズとして特に好適である。

【実施例】

【0045】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0046】

測定方法

ガスクロマトグラフ(GC)測定

GC測定は本体に島津製作所製GC-18A(FID検出器)、キャピラリーカラムにJ&W社DB-5(0.25mm×30m×1μm)を用いた。キャリアガスはヘリウム(138kPa)、注入口温度280℃、検出器温度280℃、昇温プログラムは60℃(5分)→10℃/分→325℃(19分)で測定した。サンプルは測定試料100μLをイソプロピルアルコール1mLに溶解して調製し、1μL注入した。

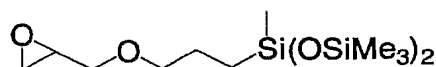
【0047】

実施例1

300mLのナスフラスコに下式(c1)

【0048】

【化12】



(c1)

【0049】

で表されるエポキシシラン 100 g (0.3 mol)、メタクリル酸 103.4 g (1.2 mol)、メタクリル酸ナトリウム 4.8 g (0.05 mol)、p-メトキシフェノール 5.5 g (0.04 mol)、水 3.6 g を加え、空気雰囲気下で 100℃ に加熱して攪拌した。GC でエポキシシラン (c1) の面積% が 0.1% 以下になるのを確認した後、反応液を室温まで冷却した。反応液にヘキサン 150 mL を加え、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 250 mL で 3 回、2.6% 食塩水 175 mL で 3 回洗浄し、有機層に硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、ろ過してエバポレータで溶媒を留去したところ、液体が 126 g 得られた。得られた液体の GC を測定した。表 1 に示す結果が得られた。また、得られた液体をシリカゲル 190 g、ヘキサン/酢酸エチル = 4/1 でカラム精製し、溶媒を留去して得られた液体の GC を測定したところ、表 1 に示す結果が得られた。

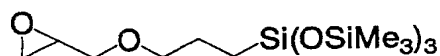
【0050】

実施例 2

エポキシシランを下式 (d1)

【0051】

【化13】



(d1)

【0052】

で表される化合物に、水分添加量を表 1 に示す量に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で実験を行った。GC 測定を行ったところ、表 1 に示す結果が得られた。

【0053】

実施例 3

水分添加量を表 1 に示す量に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で実験を行った。GC 測定を行ったところ、表 1 に示す結果が得られた。

【0054】

実施例 4

水分添加量を表 1 に示す量に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で実験を行った。GC 測定を行ったところ、表 1 に示す結果が得られた。

【0055】

比較例 1

水分を添加しない以外は実施例 1 と同様の方法で実験を行った。GC 測定を行ったところ、表 1 に示す結果が得られた。

【0056】

比較例 2

水分を添加しない以外は実施例 1 と同様の方法で実験を行い、得られたシリコン化合物の液体にメタノール 3 倍量 (重量比)、酢酸を 0.5 倍量 (重量比) 加えて 40℃ で 1 時間攪拌した。反応後、減圧下で溶媒を留去し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 3 回、飽和食塩水で 2 回洗浄した。得られた液体の GC 測定を行ったところ、一般式 (z) および/または (z') で表される化合物のピークは消失し、純度は 86.9% から 91.7% まで向上したが、あらたな不純物に由来するピークが 2 本 GC 測定の結果認められた。このピークに由来する不純物の構造は不詳であり、眼用レンズ用原料としては不適當である。

【0057】

【表1】

	水分添加量 (重量%)	純度 (GC面積%)	(y)含有量 (GC面積%)	精製後の純度 (GC面積%)
実施例1	1.7	89.8	1.72	91.4
実施例2	1.0	91.3	1.33	92.5
実施例3	0.8	90.5	0.98	91.2
実施例4	0.5	89.2	0.72	89.8
実施例5	0.2	87.6	0.41	88.0
比較例1	0	86.3	0.32	86.5
比較例2	0	86.9	0.31	91.7

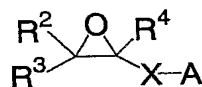
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 コンタクトレンズなどの眼用レンズに好適なポリマーを与えるモノマーとして好適に使用可能な、一般式 (a) および／または (a') で表されるシリコン化合物を高純度で得る。

【解決手段】 下記一般式 (a1)

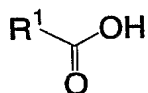
【化1】



(a1)

で表されるエポキシシランに、下記一般式 (a2)

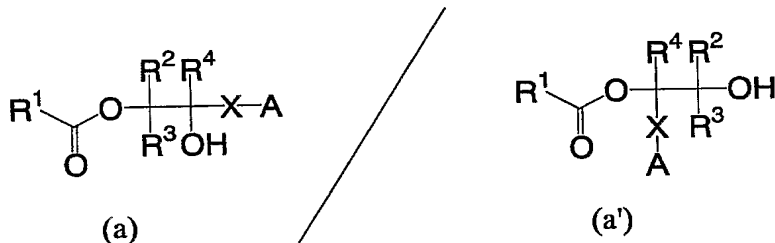
【化2】



(a2)

で表されるカルボン酸の金属塩存在下で一般式 (a2) で表されるカルボン酸を反応させて下記一般式 (a) 及び／または (a')

【化3】



(a)

(a')

で表されるシリコン化合物を合成する反応を含むシリコン化合物の製造方法であって、該反応を行う系に水を0.05重量%以上存在せしめて反応を行うことを特徴とするシリコン化合物の製造方法。

(ここで、Aはシロキサニル基を表す。R¹は重合性基を有する炭素数1～20の置換基を表す。R²～R⁴はそれぞれ独立に水素、置換されていてもよい炭素数1～20の置換基または-X-Aを表す。Xは置換されていてもよい炭素数1～20の2価の置換基を表す。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 5 3 4 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 5 9]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

東レ株式会社